

Penentuan Hidrokuinon dalam Sampel Krim Pemutih Wajah secara Voltammetri Menggunakan *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE)

Ani Mulyasuryani, Alfita Savitri

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya Jl. Veteran, Malang, 65145, Indonesia

Email : mulyasuryani@ub.ac.id

Received: October 2015; Revised: November 2015; Accepted: November 2015; Available Online: August 2016

Abstrak

Penggunaan hidrokuinon dalam krim pemutih wajah sudah dilarang sejak tahun 2008, akan tetapi masih ditemukan krim pemutih wajah yang mengandung hidrokuinon. Oleh karena itu, pada penelitian ini telah dikembangkan metode voltammetri untuk penentuan hidrokuinon dalam krim pemutih wajah. Pada penelitian ini telah dilakukan optimasi pH dan optimasi pengukuran. Optimasi pH dilakukan secara voltammetri siklik, sedangkan optimasi pengukuran secara voltammetri denyut diferensial. Pada penelitian ini, digunakan *screen printed carbon electrode*, dengan sistem tiga elektroda. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan pH menyebabkan penurunan potensial puncak anodik (E_{pa}) hidrokuinon. Kondisi optimum dicapai pada pH 2 yang menghasilkan arus anodik (I_{pa}) paling tinggi. Kondisi optimum pengukuran dihasilkan pada tinggi *pulse* 200 mV dengan laju perubahan potensial 15 mV/detik. Kisaran konsentrasi yang menunjukkan regresi linier adalah 1-100 μ M, dengan batas deteksi 0.015 μ M, dan kepekaan 0.0652 μ M/ μ A. Hasil analisis menunjukkan bahwa konsentrasi hidrokuinon dalam sampel krim pemutih wajah berkisar antara 0 hingga 0.02 %.

Kata kunci : Hidrokuinon, voltammetri, *screen printed carbon electrode*.

Abstract

Hydroquinone in whitening face cream has been banned since 2008, but is still found facial bleaching creams containing hydroquinone. Therefore, in this study have been developed voltammetric method for the determination hydroquinone in face whitening cream. This study has been carried out optimization of pH and measurement conditions. Optimization of pH has been done in cyclic voltammetry, while the optimization of measurement carried out by differential pulse voltammetry. In this study, using a screen printed carbon electrode with a three electrode system. The results showed that the increase in pH causes a decrease in the anodic peak potential (E_{pa}) of hydroquinone. The optimum conditions resulted at pH 2 in which the anodic current (I_{pa}) is the highest. The optimum condition resulted at high pulse 200 mV and scan rate at 15 mV/sec. The linear regression concentration is 1-100 μ M, limit of detection is 0.015 μ M and sensitivity is 0.0652 μ M/ μ A. The results showed that the concentration of hydroquinone in the face whitening cream samples ranged from 0 to 0.02%

Keywords : Hydroquinone, voltammetry, *screen printed carbon electrode*.

DOI : <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.3146>.

1. PENDAHULUAN

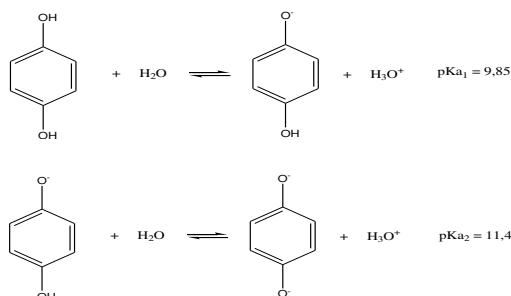
Hidrokuinon merupakan salah satu senyawa antioksidan yang digunakan pada bidang fotografi, farmasi dan kosmetik (Hu *et al.*, 2012) yang dapat memberikan dampak negatif jika digunakan secara berlebihan (Hong *et al.*, 2013; Tsai dan Hantash, 2008).

Penggunaan hidrokuinon dalam kosmetik hanya diperbolehkan dalam kuku buatan dengan kadar maksimal sebesar 0.02%, sedangkan hidrokuinon dalam krim pemutih wajah sudah dilarang sejak tahun 2008 (BPOM, 2011). FDA dan Badan Kesehatan Belanda telah melarang penggunaan hidrokuinon dalam krim pemutih wajah karena

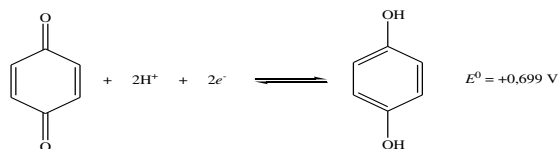
dampak negatif dari senyawa ini termasuk kanker (Tsai dan Hantash, 2008; Anon, 2012). Akan tetapi masih banyak ditemukan krim pemutih yang tidak berlabel atau bahkan beredar tanpa ijin yang mengandung bahan-bahan berbahaya. Oleh karena itu diperlukan kontrol kandungan hidrokuinon dalam krim pemutih wajah, sehingga diperlukan metode analisis yang sensitif dan akurat.

Berbagai metode telah dikembangkan untuk menentukan konsentrasi hidrokuinon baik dalam sampel kosmetik atau air. Metode voltametri menarik untuk dikembangkan karena memiliki sensitifitas tinggi dan batas deteksi mencapai 1×10^{-8} M. Hidrokuinon dapat ditentukan secara voltametri karena merupakan senyawa elektroaktif yang dapat mengalami reaksi oksidasi (Bhatt *et al.*, 1993). Secara voltametri telah dikembangkan metode penentuan hidrokuinon secara voltametri denyut diferensial (*Differential Pulse Voltammetry*) menggunakan elektroda kerja berbasis karbon/grafit yang dimodifikasi dengan beberapa komposit (Cervini dan Cavaleiro, 2006; Zhang *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2014).

Penggunaan *screen-printed electrode* (SPE) sebagai elektroda kerja untuk penentuan hidrokuinon belum dikembangkan. Penggunaan SPE merupakan upaya untuk memperkecil jumlah larutan sehingga dapat mengurangi limbah. Dengan demikian pada penelitian ini dikembangkan metode penentuan hidrokuinon secara voltametri denyut diferensial menggunakan SPCE.



Gambar 1. Reaksi kesetimbangan hidrokuinon dalam air membentuk ion difenolat



Gambar 2. Reduksi kuinon menjadi hidrokuinon

Hidrokuinon merupakan senyawa asam lemah bivalen (Gambar 1), dengan pK_{a1} 9.85 dan pK_{a2} 11.4 (Wang *et al.*, 2011). Secara teoritis hidrokuinon akan dioksidasi dalam bentuk molekul hidrokuinon dengan potensial -0.699V (Bhatt *et al.*, 1993) dan -0.286V pada 25 °C pada pH 7 (Gillner *et al.*, 1994) yang melibatkan pertukaran dua proton dan dua elektron (Lide, 2005), seperti yang terlihat pada gambar 2. Berdasarkan hasil penelitian Gillner *et al.*, dapat diketahui bahwa oksidasi hidrokuinon berlasung pada $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$. Dengan demikian pada penelitian ini dilakukan optimasi pH secara voltametri siklik, berdasarkan hasil voltametri siklik dilakukan optimasi pengukuran dengan voltametri denyut diferensial.

Pada voltametri denyut diferensial, selain potensial yang diaplikasikan parameter lain yang harus dioptimasi adalah tinggi denyut. Denyut (*pulse*), yaitu amplitudo yang diaplikasikan saat pengukuran, berfungsi untuk mengurangi arus *charging* dan perbaharuan lapisan difusi pada permukaan elektroda (Scholz, 2010). Hasil penelitian diaplikasikan pada sampel kosmetik jenis krim pemutih wajah yang beredar di pasaran baik yang bermerek maupun tidak bermerek. Analisis dilakukan dengan metode kurva kalibrasi dan adisi standar.

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah Potensistat/Galvanostat Uniscan PG581 yang dilengkapi dengan komputer. Elektroda yang digunakan adalah *screen printed electrode* (SPE) BI 1302 (Quasense Inc.) yang menggunakan karbon sebagai elektroda kerja dan *counter electrode*, Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding. Neraca Mettler, pH meter, dan peralatan gelas yang biasa digunakan di laboratorium.

Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah padatan KH_2PO_4 , $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, padatan hidrokuinon merupakan produk Merck dengan kualitas untuk analisis (*pro analysis grade*), H_3PO_4 85% dan akuadem (akua bebas mineral)

Pengaruh pH

Pengaruh pH dipelajari menggunakan larutan hidrokuinon dalam larutan buffer fosfat (pH 2-9) 1 mM sebanyak 100 μL . Pengukuran

dilakukan dengan siklik voltammetri pada kisaran potensial -1 hingga +1 V terhadap Ag/AgCl, laju perubahan potensial (*scan rate*) 100 mV/detik dan kisaran arus 100 μ A/V. Sebelum digunakan elektroda diaktivasi secara siklik voltammetri sebanyak 40 siklus dalam larutan buffer yang sesuai.

Optimasi Pengukuran

Optimasi pengukuran menggunakan larutan hidrokinon 1mM dalam larutan buffer fosfat pH 2 sebanyak 100 μ L. Tinggi denyut yang diterapkan adalah 1; 10; 15; 100; 150; 200 dan 250 mV. Laju perubahan potensial yang digunakan adalah 1; 10; 15; 100 dan 150 mV/detik. Kisaran potensial yang diterapkan pada elektroda kerja adalah -0.4 hingga 1.2 V dan kisaran arus 100 μ A/V.

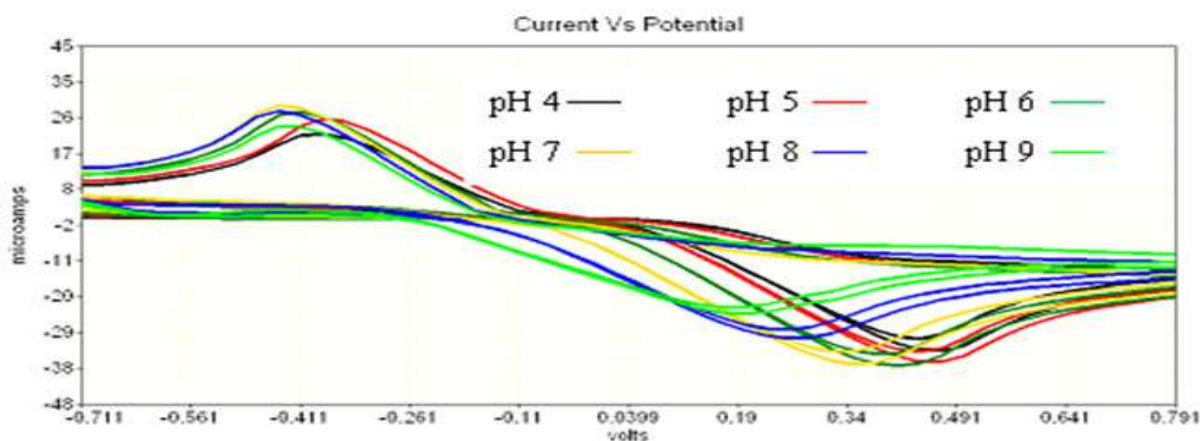
Penentuan Hidrokinon dalam Sampel Krim Pemutih Wajah

Sampel kosmetik pemutih komersial (A, B, C) sebanyak 5 g dilarutkan dengan buffer fosfat pH 2, kemudian disentrifugasi pada 5400 rpm supernatan dipisahkan dan diencerkan hingga 100 mL dalam labu takar. Penentuan konsentrasi hidrokinon dilakukan dengan dua cara yaitu menggunakan kurva kalibrasi dan adisi standar. Kurva kalibrasi digunakan larutan hidrokinon 0; 1; 5; 10; 20; 40; 60; 8 dan 100 μ M dalam buffer pH 2. Secara adisi standar, 5 mL larutan sampel ditambah dengan larutan hidrokinon 1 mM sebanyak 0; 200; 400; 600; 800 dan 1000 μ L. Pengukuran pada kisaran potensial yang diterapkan pada elektroda kerja adalah -0.4 hingga 1.2 V, dengan denyut 200 mV dan laju perubahan potensial 150 mV/detik.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan voltamogram siklik dapat diketahui bahwa pH berpengaruh terhadap E_{pa} , E_{pk} , I_{pa} , I_{pk} , (Gambar 3). Pengaruh pH terhadap arus puncak anoda menunjukkan bahwa kenaikan pH menyebabkan kesetimbangan bergeser ke arah terbentuknya ion ion difenolat sehingga jumlah molekul hidrokinon dalam larutan semakin berkurang. Pengaruh pH terhadap pergeseran potensial ke arah yang lebih negatif menunjukkan bahwa kenaikan pH akan mendorong terjadinya reaksi reduksi.

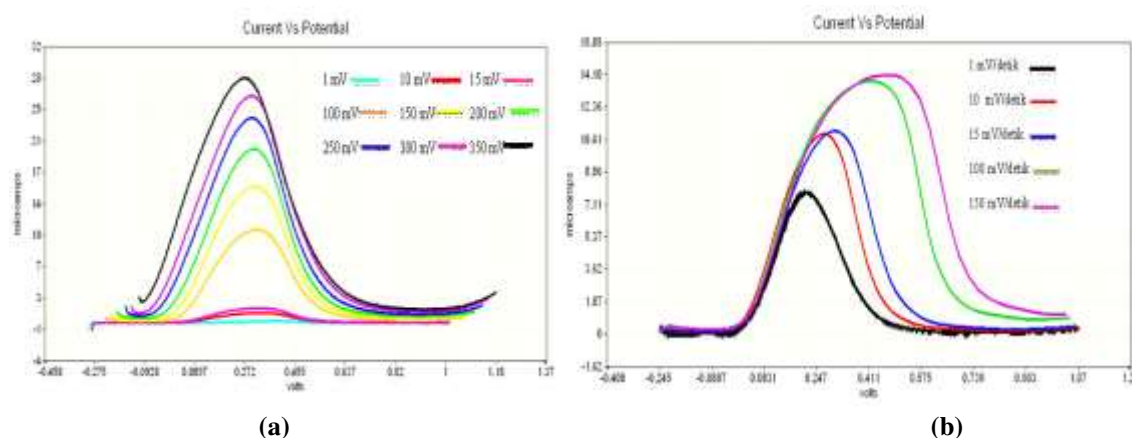
Data E_{pa} , E_{pk} , I_{pa} , I_{pk} ditunjukkan pada tabel 1, dari data tersebut dapat diketahui bahwa reaksi yang terjadi yaitu reversible atau quasi reversible, tergantung pada pH larutan hidrokinon. Hal ini terlihat dari perbandingan arus puncak anoda dan katoda (I_{pa}/I_{pk}). Pada pH 6 harga $I_{pa}/I_{pk} \sim 1$, jadi jika ditinjau dari nilai tersebut dapat disimpulkan bahwa pada pH 6 reaksi hidrokinon menjadi kuinon berlangsung *reversible*. Reaksi *reversible* juga dapat ditinjau dari perbedaan potensial puncak anoda dan katoda (ΔE_p), yang mana setara dengan 59/n mV (Scholz, 2010). Reaksi redoks hidrokinon menjadi kuinone melibatkan dua elektron sehingga jika didasarkan harga ΔE_p reaksi *reversible* terjadi pada pH 7. Pada pH basa, hidrokinon mengalami reaksi *auto* oksidasi secara cepat dengan molekul oksigen di udara bebas menghasilkan larutan berwarna coklat (Gillner *et al.*, 1994). Selain itu, arus puncak anodik paling tinggi dihasilkan pada pH 2, sehingga untuk analisis dengan voltammetri denyut diferensial digunakan pH 2 walaupun reaksi yang terjadi *quasi reversible* ($100 \text{ mV} < \Delta E_p < 200 \text{ mV}$).



Gambar 3. Voltammogram siklik dari hidrokinon pada berbagai pH

Tabel 1. Data pengaruh pH terhadap arus puncak (I_{pa} dan I_{pk}) dan potensial puncak (E_{pa} dan E_{pk}) larutan hidroquinone 100 μ M

pH	E_{pk} (mV)	I_{pk} (μ A)	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μ A)	ΔE_p (mV)	$ I_{pa}/I_{pk} $
2	-238	32	532	-42	147	1.31
3	-319	31	474	-40	78	1.27
4	-345	31	443	-38	49	1.21
5	-358	29	440	-34	41	1.15
6	-401	30	402	-30	0.33	1.01
7	-394	33	340	-26	-27	0.79
8	-421	33	290	-24	-66	0.72
9	-440	32	189	-14	-126	0.42

**Gambar 4.** Voltamogram dari larutan hidrokuinon 100 μ M dalam buffer pH 2, pada berbagai tinggi denyut (a) dan laju perubahan potensial (b)

Optimasi pengukuran yang dilakukan pada penelitian ini adalah tinggi denyut dan Hasil optimasi tinggi denyut ditunjukkan pada Gambar 4(a) diketahui bahwa peningkatan denyut berbanding lurus dengan arus puncak. Hal ini terjadi karena peningkatan denyut berpengaruh terhadap besaran potensial yang diaplikasikan pada elektroda kerja, sehingga potensial oksidasi dapat tercapai lebih cepat. Akan tetapi peningkatan I_{pa} juga disertai dengan pergeseran E_{pa} ke arah yang lebih positif. Untuk pergeseran E_{pa} yang tidak terlalu signifikan dicapai pada tinggi denyut 200 mV.

Peningkatan laju perubahan potensial berpengaruh terhadap meningkatkan I_{pa} dan E_{pa} , Gambar 4(b). Selain itu, laju perubahan potensial mempengaruhi bentuk voltamogram. Tinggi denyut dan laju perubahan potensial dipilih berdasarkan *baseline* hasil pengukuran, kehalusan dan kesimetrisan bentuk

voltamogram serta I_{pa} . Kondisi optimum yang sesuai dengan kriteria tersebut yaitu pada tinggi denyut 200 mV dan laju perubahan potensial 15 mV/detik.

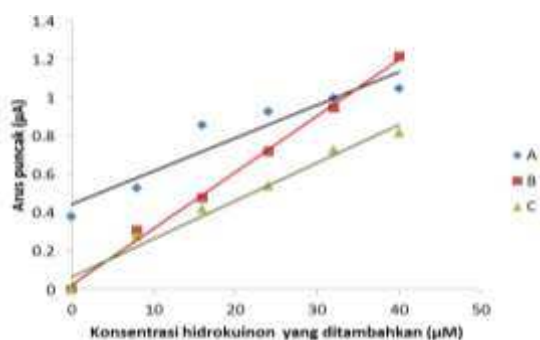
Kadar Hidrokuinon dalam Sampel

Kadar HQ dalam sampel ditentukan dengan dua cara yaitu kurva standar dan adisi standar. Untuk analisis sampel dibuat kurva kalibrasi pada kisaran konsentrasi 0 hingga 100 μ M, menghasilkan persamaan I_p (μ A) = $0.0652[HQ] - 0.0099$. Berdasarkan persamaan regresi linier diketahui bahwa kepekaan metoda voltametri denyut diferensial untuk penentuan hidrokuinon adalah 0.0652 μ M/ μ A; batas deteksi (S/N=3) sebesar 0.015 μ M.

Hasil pengukuran sampel secara adisi standar dapat dilihat pada Gambar 5, sampel A memiliki persamaan linier $y = 0.0173 + 0.4497$ dengan linieritas 0.8957, sampel B

$y=0.0294x+0.0218$ dengan linieritas 0.996 dan sampel C $y=0.0199x+0.0666$ dengan linieritas 0.9763. Sampel kosmetik adalah sebagai berikut:

1. Sampel A, hanya terdapat nomor registrasi tanpa menyebutkan badan yang mengeluarkan ijin dan tidak mencantumkan komposisi dalam kemasan.
2. Sampel B, terdaftar BPOM dengan mencantumkan nomor dan terdapat komposisi dalam kemasan.
3. Sampel C, terdaftar di BPOM namun tidak mencantumkan nomor dan terdapat komposisi dalam kemasan.



Gambar 5. Kurva hubungan antara konsentrasi hidrokinon yang ditambahkan pada sampel A, B dan C terhadap arus puncak voltametri denyut diferensial

Tabel 2. Kadar hidrokinon dari sampel A, B dan C yang dihitung berdasarkan kurva kalibrasi dan adisi standar

Sampel	Konsentrasi hidrokinon (μM)		Kadar hidrokinon (%)	
	Kurva kalibrasi	Adisi Standar	Kurva kalibrasi	Adisi Standar
A	120	26	0.03	0.02
B	3	0.74	0.00	0.00
C	3	3.35	0.00	0.00

Kadar hidrokinon pada ketiga sampel dari dua metoda ditunjukkan dengan Tabel 2. Badan POM menetapkan kandungan bahan ini dalam kosmetik sebesar 0.02%, sampel A mengandung hidrokinon mendekati ambang batas, sedangkan sampel B dan C masih berada pada ambang batas yang diperbolehkan. Kadar hidrokinon yang masih ditemukan dalam sampel krim pemutih wajah menunjukkan bahwa masih ada produsen kosmetik yang

menggunakan hidrokinon meskipun telah dilarang.

4. SIMPULAN

Penentuan hidrokinon secara voltametri denyut diferensial dengan menggunakan *SPCE* dipengaruhi oleh pH larutan, kondisi optimum dihasilkan pada pH 2, tinggi denyut 200 mV dan laju perubahan potensial 15 mV/detik. Pada kondisi optimum kisaran konsentrasi yang bisa diukur adalah 0–100 μM , kepekaan 0.0652 $\mu\text{M}/\mu\text{A}$ dengan batas deteksi 0.015 μM . Metode ini dapat diterapkan pada penentuan hidrokinon dalam sampel krim pemutih wajah.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. 2012. Hydroquinone and benzoquinone. Netherland: The Health Council of the Netherlands Report.
- DP Bhatt, M Anbuechian, R Balasubramanian, R Udhayan, VK Venkatesan 1993. Cyclic voltammetric study of quinone-hydroquinone organic system in aqueous magnesium perchlorate electrolyte. *J. Power Sources*. 45: 177.
- DR Lide (Editor). 2005. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed. New York (USA): CRC Press LLC.
- D Zhang, X Feng, L Jia, S Wang. 2009. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode. *Colloids Surface B. Biointerfaces*. 74: 317.
- F Scholz (Editor). 2010. *Electrochemical Methods*, 2nd, ed. Berlin : Springer.
- J Wang, H Yin, X Meng, J Zhu, S Ai. 2011. Preparation of the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres with high adsorptivity by electrolyzing graphite rod and its application in hydroquinone detection. *J. Electroanal. Chem*. 662: 317.
- M Gillner, GS Moore, H Cederberg, K Gustafsson. 1994. *Enviromental Health Criteria Hydroquinone*. Geneva (USA): World Health Organization.
- Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan. 2011. *Persyaratan Teknis Bahan Kosmetika*. Jakarta (ID): BPOM.

- P Cervini, ETG Cavalheiro. 2006. Determination of hydroquinone in a square wave voltammetry procedure using a graphite-polyurethane composite electrode.. *Eclectica Quimica*. 31: 59.
- Q Guo, J Huang, P Chen, Y Liu, H Hou, T You. 2012. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospun carbon nanofibers modified electrode. *Sensor & Actuators B*.163: 179.
- S Hu, Y Wang, X Wang, L Xu, J Xiang, W Sun. 2012. Electrochemical detection of hydroquinone with a gold nanoparticle and graphene modified carbon ionic liquid electrode. *Sensor & Actuators B*. 168: 27.
- TC Tsai, BM Hantash. 2008. Cosmeceutical Agents: A Comprehensive Review of the Literature. *Clinical Medicine Insights: Dermatology*.1: 1.
- X Zhou, Z He, Q Lian, Z Li, H Jiang, X Lu. 2014. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers based on graphene-graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Sensor & Actuators B*. 193: 198-204.
- Z Hong, L Zhou, J Li, J Tang. 2013. A sensor based on graphitic mesoporous carbon/ionic liquids composite film for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Electrochim. Acta*.109: 671.